

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43773

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/04	L M P	8215-4 J		
67/00	L P K	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平3-202932	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)8月13日	(72)発明者	八尋 修二 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	松本 勝男 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	松崎 一彦 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 生分解性ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた生分解性と機械物性を兼ね備えたポリアセタール樹脂組成物を提供するものである。

【構成】 (1) ポリアセタール(A)とポリエステル(B)とから構成されるA-B型又はA-B-A型のブロック共重合体100重量部

(2) 重合体中に芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジオールより誘導される芳香族成分が重合体の全重量部に基づいて、0~40重量部の割合で含有される脂肪族系ポリエステル0.1~100重量部よりなる生分解性ポリアセタール樹脂組成物。

【効果】 本組成物は優れた生分解性と機械物性を有しており、その廃棄物は生分解処理可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ポリアセタール(A)とポリエステル(B)とから構成されるA-B型又はA-B-A型のブロック共重合体100重量部

(2) 重合体中に芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジオールより誘導される芳香族成分が、重合体の全重量部に基づいて0~40重量部の割合で含有される脂肪族系ポリエステル0.1~100重量部よりなる生分解性ポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

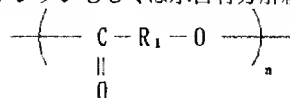
【従来の技術】近年、ポリアセタール樹脂は機械的特性、クリープ特性、疲労特性及び電気的特性などに優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において広く用いられ、その需要は増大する傾向にある。

【0002】ところで、プラスチックは、一般的に生分解性に欠き、自然界で分解されにくい、最近、使用後の廃棄物処理の問題がクローズアップされてきており、ポリアセタール樹脂もその例外ではない。

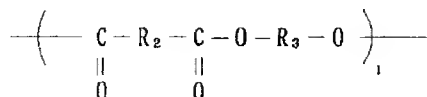
【0003】従来、プラスチックに分解性を付与する方法としては、セルロースやデンプンなどの天然高分子物質を添加する方法が知られている。一例として、ポリエチレンにデンプン、セルロース等を添加した組成物が公知となっているが、その分解性能は、必ずしも充分でなく、これらの組成物を原材料として作られた構造体はその原形を崩すほどの分解性能を有するまでには至っていない。

【0004】一方プラスチックの分子中に特定の化合物を導入させ、得られた共重合体に自然分解性能を付与する方法も知られている。この方法の例としてはエチレンと一酸化炭素を共重合することにより、得られる共重合体が知られており、この共重合体が紫外線を照射されることによって分解されることが報告されている。しかしながら、この共重合体を製造するに当っては、多大な工程の処理を必要とし、複雑かつ長大な設備が不可欠となり、低コストで容易に製造することが出来ないという欠点が存在する。

【0005】さらに特開平2-14228号、2-20564号公報には、分解デンプンもしくは水含有分解親*



(1)



(2)

【0012】(一般式(1)、(2)においてR₁、R₂、R₃はアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレ

* 水性ポリマーと水不溶性の熱可塑性ポリマーとからなる組成物が開示されている。しかし、かかる方法で得られた組成物は、実質的にはデンプンもしくは水含有分解性親水性ポリマーを主成分としているため、該組成物を原材料として構造材料を成形した場合には、その機械物性を大きく損なうために、プラスチックに分解性を付与する方法としては、好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた生分解性とエンジニアリングプラスチックとしての機械物性とを同時に兼ね備えたポリアセタール樹脂組成物を提供する事を課題としてなされたものである。

【0007】本発明でいう生分解性とは、微生物等の酵素により樹脂の分子量、又は重量が減少する物質を言う。この生分解性を備えた樹脂は自然界で分解されるため、使用後の廃棄物処理が容易となる。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、生分解性を有し、しかもエンジニアリングプラスチックとして優れた機械物性を有する、生分解性ポリアセタール樹脂組成物を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、ポリアセタールとポリエステルとから構成されるブロック共重合体と特定のポリエステルとからなるポリアセタール樹脂組成物が優れた生分解性とエンジニアリングプラスチックとしての優れた機械物性を併せもつことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は(1)ポリアセタール(A)とポリエステル(B)とから構成されるA-B型、又はA-B-A型のブロック共重合体100重量部(2)重合体中に、芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジオールより誘導される、芳香族成分が重合体の全重量部に基づいて0~40重量部の割合で含有される脂肪族系ポリエステル0.1~100重量部

よりなる生分解性ポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0010】本発明で用いられるブロック共重合体は、ポリアセタール(A)と一般式(1)又は(2)

【0011】

【化1】

ン基、置換フェニレン基を表わし、n、lは整数である。)で表わされる構造を有するポリエステル(B)と

から構成されるA-B型、又はA-B-A型のブロック共重合体である。

【0013】本ブロック共重合体中のポリアセタール(A)にはホモポリマーとコポリマーの2種類がある。ホモポリマーはオキシメチレン単位 $-(CH_2O)-$ のくり返しよりなる重合体であり、コポリマーはオキシメチレン単位のくり返しよりなる連鎖中にオキシアルキレン単位がランダムに挿入された構造を有する重合体である。

【0014】又本ブロック共重合体を構成している一方のセグメントであるポリエステル(B)としては、一般式(1)又は(2)で表わされる2つのグループがある。

【0015】一般式(1)で表わされる構造を有するポリエステルとしては例えば、ポリ β -ヒドロキシ酪酸、ポリ β -メチル β -プロピオラクトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ ϵ -カプロラクトン、ポリ γ -ブチロラクトン等が挙げられる。又一般式(2)で表わされる構造を有するポリエステルとしては、ポリテトラメチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンセバシン酸エステル、ポリテトラメチレンコハク酸エステル、(エチレングリコール、アジピン酸、テレフタル酸との3元共重合体)、(ブチレングリコール、セバシン酸、イソフタル酸との3元共重合体)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

【0016】本ブロック共重合体は、一般式(1)又は(2)で表わされる構造を有する重合体の存在下で、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを単独重合させるか、ホルムアルデヒド又はトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得ることが出来る。環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、等のアルキレンオキシド、1,4ブタンジオールホルマール、エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール等の環状ホルマールが挙げられる。本ブロック共重合体の数平均分子量は1万~50万の範囲が好ましい。又、一般式(1)又は(2)で表わされる構造を有しかつ重合体の片末端又は両末端に例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有する重合体の存在下でブロック共重合体の数平均分子量は調節することが出来る。

【0017】本発明で用いられるブロック共重合体は、一般式(1)又は(2)で表わされる構造を有し、かつ片末端に水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の官能基を有する重合体の存在下(この場合該官能基を有する重合体はポリアセタールの分子量調節剤として機能する。)で、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを単独で、あるいは共重合させる事により、A-B型のブロック共重合体を得られる。又、両末端に上記官能基を有する重合体の場合には、A-B-A型のブロック共重合体

が得られる。

【0018】本発明で用いられるブロック共重合体は重合直後に、ポリアセタール(A)の末端に水酸基を有している場合には不安定である。ポリアセタール(A)がホモポリマーの場合は、末端の水酸基をエステル化、エーテル化、ウレタン化等の公知の方法を用いて、安定な基に変換後、実用に供される。またポリアセタール

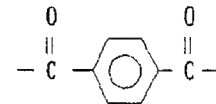
(A)が、コポリマーの場合は、ホモポリマーと同様に処理するか、あるいは末端の不安定部分を加水分解によって除去した後、実用に供される。

【0019】本発明の組成物において、ブロック共重合体に添加される化合物は、重合体中に芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジオールより誘導される芳香族成分が、重合体の全重量部に基づいて、0~40重量の割合で含有される脂肪族系ポリエステルである。該脂肪族系ポリエステル中の芳香族成分が40重量部を越える場合には、生分解性が低下する為、本発明の組成物としては使用出来ない。

【0020】脂肪族系ポリエステルの代表的な例としては、ポリ β -ヒドロキシ酪酸、ポリ β -メチル β -プロピオラクトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ ϵ -カプロラクトン、ポリテトラメチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンセバシン酸エステル、ポリテトラメチレンコハク酸エステル、エチレングリコール-セバシン酸-テレフタル酸3元共重合体(重合体全重量部に基づいて、テレフタル酸成分

【0021】

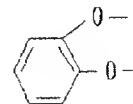
【化2】



【0022】が40重量部以下であることが必要である。) 、ブチレングリコール-カテコール-コハク酸3元共重合体(重合体全重量部に基づいて、カテコール成分

【0023】

【化3】



【0024】が40重量部以下であることが必要である。) 、等が挙げられる。

【0025】脂肪族系ポリエステルの添加量は、ブロック共重合体100重量部に対して0.1~100重量部である。添加量が100重量部を越える場合には、機械物性の低下が大きく又0.1重量部未満の場合は、生分解性が不良となる。好ましくは、10~60重量部の範

囲にある事が望ましい。又本発明の組成物においてブロック共重合体の一方のセグメントであるポリエステル(B)は、ブロック共重合体に添加される脂肪族系ポリエステルの、相溶化剤としても機能しており、本組成は均一なモルホロジーを有するポリマーアロイとなる場合が多い。

【0026】又本発明の組成物においてブロック共重合体に添加される脂肪族系ポリエステルは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0027】本発明で用いられるブロック共重合体および脂肪族系ポリエステルはいずれも熱可塑性を有しており、各々重合体の融点(軟化点)以上の温度では熔融する性質を有する。従って本発明の組成物も、各々重合体の融点(軟化点)のうち最も高い融点(軟化点)以上の温度では熔融する。

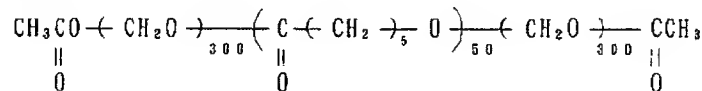
【0028】本発明の組成物は、その目的、用途に応じて熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、耐候剤、帯電防止剤、着色剤、補強剤、界面活性剤、無機充てん剤等の補助目的成分を添加することが出来る。

【0029】本発明の組成物は、一般式に押出機を用いて熔融混合される。又本発明の組成物を用いて成形品を製造する方法としては例えば射出成形法、押出し成形法、ブロー成形法等の慣用手段を採用する事が出来る。成形は通常160~300℃の温度範囲で行なわれる事が多い。

【0030】

【実施例】次に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

*

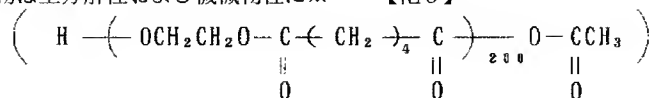


【0037】(ここで300と50は重合度を示す)

(A) のブロック共重合体	100重量部
(B) ポリグリコール酸(数平均分子量50000)	85重量部
熱安定剤 ナイロン66	0.5重量部
酸化防止剤 2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(以下AOと略す)	0.4重量部

を混合した後、30mmφ二軸押出機にて熔融せしめた。

【0038】(2) ポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械物性(1)で製造したポリアセタール樹脂組成物の重量半減期は、リパーゼによる試験で1日であり、アイゾット衝撃値は75kgcm/cmであった。このポリアセタール樹脂組成物は生分解性および機械物性に※



【0041】を用い、トリオキサンとエチレンオキシド

* 【0031】(生分解性) 30℃恒温下、純水100mlにリゾプス・デレマー(Rhizopus delamar)由来のリパーゼ50mgを加え、厚さ0.01mmのフィルムにしたポリアセタール樹脂組成物100mgを浸漬し、フィルムの重量半減期を求めた。この値が小さいほど生分解性に優れている事を示す。

【0032】[アイゾット衝撃値(ノッチ付)] ポリアセタール樹脂組成物を射出成形機を用いて平板に成形した。この平板より試験片を切削し、ASTM-D256に準じて測定した。この値が大きいくほど、機械物性に優れている事を示す。

【0033】実施例1

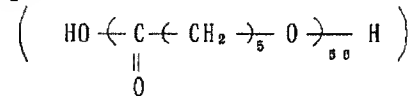
(1) ポリアセタール樹脂組成物の製造

(A) ブロック共重合体

分子量調節剤としてポリε-カプロラクトン

【0034】

【化4】



【0035】を含むトルエン中に、ジブチルスズジメトキシドを重合触媒として加え、次いでホルムアルデヒドを添加し、所定時間後、トルエンと重合体とを分離し重合体を無水酢酸で安定化せしめた。この重合体は次の構造を有している。

【0036】

【化5】

※おいても優れるものであった。

40 【0039】実施例2

(1) ポリアセタール樹脂組成物の製造

(A) ブロック共重合体

分子量調節剤として、ポリエチレンアジピン酸エステル

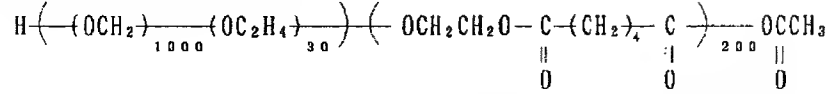
【0040】

【化6】

とを三弗化ホウ素を触媒として共重合せしめ、次いで重

合体を押出機中でトルエチルアミン-水を用いて溶融加水分解することにより安定化せしめた。

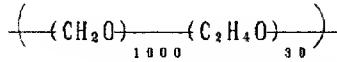
【0042】この重合体は次の構造を有している。*



【0044】（ここで

【0045】

【化8】



(A) のブロック共重合体

(B) ポリβ-ヒドロキシ酪酸

熱安定剤 ナイロン66

酸化防止剤AO

を混合した後、45mmφ二軸押出機にて溶融せしめた。

【0047】(2) ポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械物性ポリアセタール樹脂組成物の重量半減期はリパーゼによる試験で2日であり、又アイゾット衝撃値は80kgcm/cmであった。このポリアセタール樹脂組成物は生分解性および機械物性においても優れるものであった。

【0048】実施例3～11

第1表に示したブロック共重合体、100重量部に対して、第1表に示した添加量で脂肪族系ポリエステルを加え、次いで熱安定剤(ナイロン66:0.5重量部)、酸化防止剤(AO:0.4重量部)を加えて30mmφ押し機で溶融混合せしめ、ポリアセタール樹脂組成物を製造した。ポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械物性の結果を表1に示す。いずれの実施例においても良好な生分解性と機械物性を有していた。

【0049】比較例1～4

*【0043】

【化7】

※【0046】は1000個のオキシメチレン単位中に30個のオキシエチレン単位がランダムに挿入されていることを示すものであり、オキシエチレン単位の重合体中での分布を規定するものではない。)

※

100重量部

30重量部

0.5重量部

0.4重量部

表2に示した構造を有するブロック共重合体100重量部に対して表2に示した脂肪族系ポリエステルを加え次いで熱安定剤(ナイロン66:0.5重量部)、酸化防止剤(AO:0.4重量部)を加えてポリアセタール樹脂組成物を製造した。ポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械物性の結果も併せて表2に示す。

【0050】比較例1においてはホルムアルデヒドを単独重合させることにより得られたポリアセタール樹脂であり、このものは生分解性を全く有していない。比較例2においては脂肪族系ポリエステルの添加量が過少である為に生分解性が不良であった。比較例3においては、脂肪族系ポリエステルの添加量が過多である為に機械物性が大きく低下した。又、比較例4においては、脂肪族系ポリエステル中に含有される芳香族成分の割合が40重量部を越えた組成物であるため、生分解性は不良であった。

【0051】

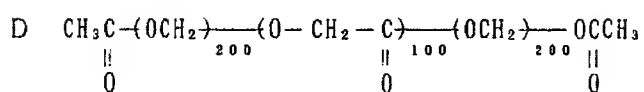
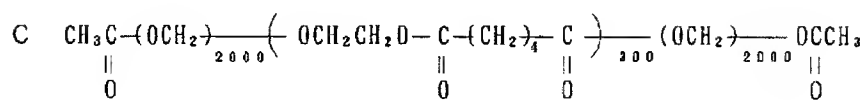
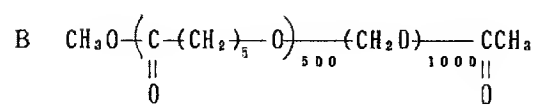
【表1】

実施例	ブロック共重合体の構造式	脂肪酸系ポリエステル (重量部)	生分解性		機械物性 7450T衝撃値(kgcm/cm)
			重量半減期(日)		
3	A	ポリε-カプロラクトン (0.15)	0.2		55
4	B	ポリε-カプロラクトン (8)	1		63
5	C	ポリε-カプロラクトン (10)	3		83
6	D	ポリβ-ヒドロキシ酪酸 (30)	2		78
7	E	ポリグリコール酸 (85)	1.5		70
8	F	ポリテトラメチレンコハ ク酸エステル (50)	2		81
9	G	ポリε-カプロラクトン (90)	0.9		68
10	H	ポリβ-ヒドロキシ酪酸 (95)	0.3		84
11	I	エチレングリコール- テラフル酸-アジピン 酸の3元共重合体 (91) 注-2)	1.1		73

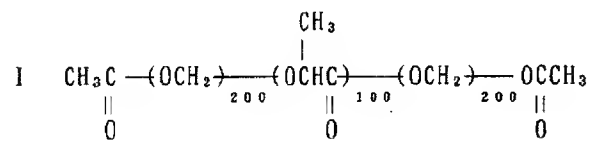
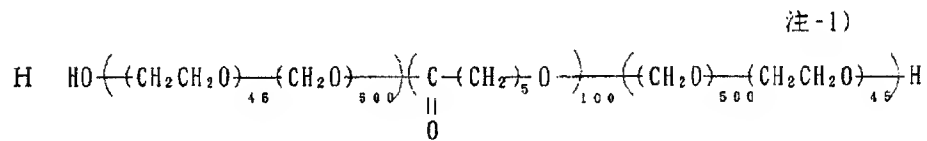
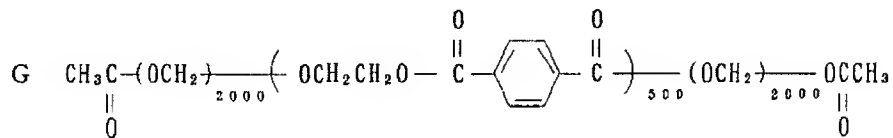
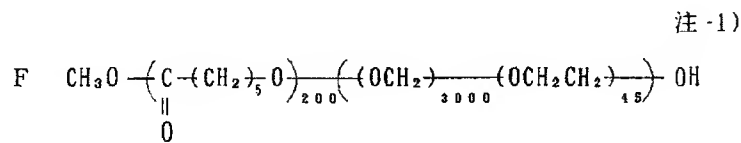
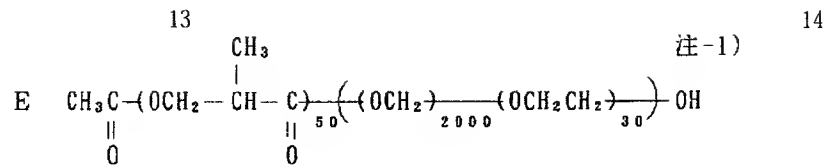
【0052】表1中、
【0053】

【化9】

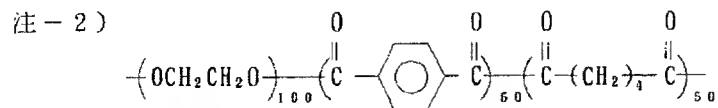
特開平 5-43773

$$\text{A} \quad \begin{array}{ccccccc} & & 11 & & & & \\ & & | & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & | & & & & \\ \text{CH}_3\text{C}- & (\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C})- & (\text{OCH}_2)- & \text{O}- & \text{CCH}_3 \\ || & || & & & || \\ \text{O} & \text{O} & 500 & 200 & \end{array}$$


【化 1 0】



注-1) $-(\text{OCH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_1-$ は n 個中のオキシメチレン単位中に1個のオキシエチレン単位がランダムに挿入されることを示す。



で表わされる構造を有し、テレフタル酸成分が重合体全重量部に基づいて34重量部である。

【0055】

【表2】

比較例	ブロック共重合体の構造式	脂肪族系ポリエステル (重量部)	生分解性 重量半減期 (日)	機械物性	
				アイソット衝撃値 (kgcm/cm)	
1	J	—	200 日経過しても 重量減認められず	6	
2	K	ポリ乳酸 (0.08)	8 7	3 3	
3	L	ポリεカプロラクトン (130)	0. 2	2	
4	M	エチレングリコール- テレフタル酸-アジピン 酸の 3 元共重合体 (95)	1 0 1	5 6	

15

(9)

特開平 5-43773

16

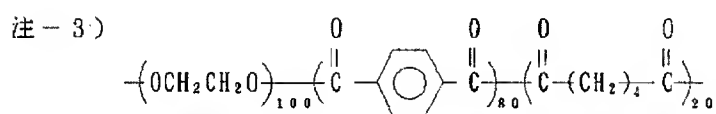
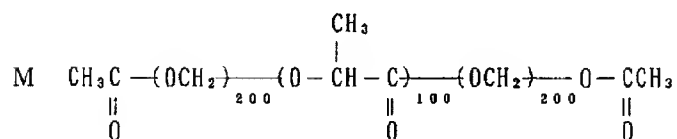
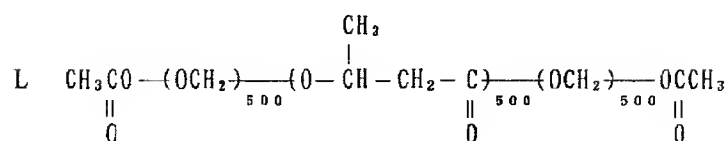
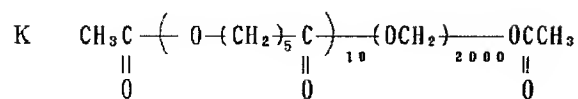
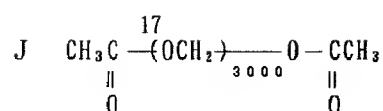
【0056】表2中、
【0057】
【化11】

10

20

30

40



で表わされる構造を有し、テレフタル酸成分が重合体全重量部に基づいて 56 重量部である脂肪族系ポリエステル。

【0058】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物はエンジニアリングプラスチックとしての優れた特性と生

30 分解性を有しており、フィルム、シート、電気部品、電子部品、自動車部品などに好適に用いられ、又その成形品の廃棄物は生分解処理が可能である。